Über Derivate des p-Nitrothiophenols.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

ACAD. LUDOVIC. BIBL.

VON

JAKOB WITTMANN

AUS

GRÜNSTADT (RHEINPFALZ).

FREIBURG IM BR.
SPEYER & KAERNER
Universitätsbuchhandlung.
1908.

Prodekan:
Professor Dr. Osann.

Referent:
Professor Dr. Gattermann

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

Meinen Eltern in Dankbarkeit.

Vor mehr als 20 Jahren hat Willgerodt[1] das p-Nitrothiophenol durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat auf p-Nitrochlorbenzol erhalten. Dieser Autor hat gezeigt, dass die Reaktion sich bereits in der Kälte, allerdings sehr langsam, vollzieht, dass dagegen in der Wärme eine bedeutend raschere und nahezu vollständige Umsetzung stattfindet. Als Nebenprodukte entstehen hierbei in geringer Menge Dinitrodiphenyldisulfid und Dinitrodiphenylsulfid. Letztere Verbindung kommt in der Weise zustande, dass noch unangegriffenes p-Nitrochlorbenzol auf bereits gebildetes p-Nitrothiophenol nach der Gleichung:

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot Cl + NaSC_6H_4 \cdot NO_2 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 + NaCl$$

einwirkt, während erstere durch den Einfluss des Sauerstoffs der Luft auf das leicht oxydierbare Merkaptan gebildet wird.

Das p-Nitrothiophenol stellt eine hellgelbe, in dünnen Nadeln kristallisierende Substanz vom Schmelzpunkt 77° dar. Durch Einwirkung von Metallsalzlösungen erhielt Willgerodt wasserunlösliche Merkaptide, Verbindungen, die sich durch ganz charakteristische Färbungen auszeichnen. So z. B. ist das Silbersalz grau, das Bleisalz orangerot, das Kupfersalz grünlichgelb und das Nickelsalz braunrot gefärbt. Mit Jod, Ferricyankalium,

[1] B. 18, 331.

Permanganat und anderen oxydierenden Substanzen entsteht in quantitativer Ausbeute Dinitrodiphenyldisulfid.

Leuckart[1] ist es gelungen, aus letzterer Verbindung durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig das p-Nitrothiophenol wieder zu erhalten.

Dass man, vom Dinitrodiphenyldisulfid ausgehend, auch auf anderem als auf dem von Leuckart angegebenen Wege zum p-Nitrothiophenol gelangen kann, davon soll später in dieser Arbeit die Rede sein.

Blanksma[2] erhielt aus p-Nitrothiophenol mittels Natrium und Jodmethyl das p-Nitrothioanisol.

F. Kehrmann und Eduard Bauer[3] stellten im Jahre 1896 das p-Nitrothiophenetol dar, indem sie eine alkoholische Lösung von p-Nitrophenylnatrium mit Bromäthyl am Rückflusskühler erhitzten.

Kulenkampff[4] erhielt durch Einwirkung von Benzylchlorid auf die Natriumverbindung des p-Nitrothiophenols den p-Nitrothiophenolbenzyläther. Er stellte ferner zahlreiche Derivate dieser letzteren Verbindung, sowie des von Blanksma erhaltenen p-Nitrothioanisols dar, so vor allem die Sulfoxyde und Sulfone, die entsprechenden Amidoverbindungen der Sulfone und andere.

Eine weitere Anzahl von Verbindungen, die als Abkömmlinge des p-Nitrothiophenols betrachtet werden können, wird im speziellen Teil dieser Arbeit beschrieben werden. Zuvor jedoch soll erwähnt werden, welche Idee dieser Arbeit zugrunde lag und unter welchem Gesichtspunkte dieselbe begonnen wurde.

Ausgehend von der Erwägung, dass sich, wie bekannt, Schwefelnatrium mit Schwefel in glatt verlaufender

[1] J. pr. 41, 200.
[2] Rec. des Trav. chim. des Pay-Bas 20, 403.
[3] B. 29, 2362.
[4] Freiburg, Dissertation 1906.

Reaktion zu Natriumdisulfid vereinigt nach der Gleichung:

$$Na_2S + S = Na_2S_2,$$

konnte man vielleicht erwarten, dass auch das dem Schwefelnatrium analog zusammengesetzte Natriumoxyd mit Schwefel eine ähnliche Reaktion eingehen würde, die durch folgende Gleichung ausgedrückt sein würde:

$$Na_2O + S = Na_2SO.$$

Letztere Verbindung möge den Namen Natriumsulfoxyd erhalten.

Bislang beobachtete man aber bei der Auflösung von Schwefel in Alkali stets die Bildung von Natriumthiosulfat und Natriumsulfid:

$$6\,NaOH + 4\,S = Na_2S_2O_3 + 2\,Na_2S + 3H_2O.$$

Befindet sich Schwefel im Überschuss, so findet eine Addition desselben an Natriumsulfid statt:

$$Na_2S + S = Na_2S_2$$
$$Na_2S + 4\,S = Na_2S_5.$$

Immerhin war bei der Auflösung von Schwefel in Natronlauge die Möglichkeit einer intermediären Bildung des Natriumsulfoxyds vorhanden, und man konnte hoffen, diese Verbindung, die, wenn überhaupt existenzfähig, als äusserst labil anzusehen sein müsste, mit Hilfe organischer halogensubstituierter Verbindungen nachzuweisen, mit denen sie sich unter Bildung von Sulfoxyden umsetzen sollte:

$$2\,X \cdot Cl + Na_2SO = X \cdot SO \cdot X + 2\,NaCl.$$

X bedeutet in diesem Falle ein einwertiges Radikal.

Palma[1] hat bereits versucht, die Existenz des hypothetischen Natriumsulfoxyds nachzuweisen. Indessen ist es ihm nicht gelungen, irgend welche positive Resultate nach dieser Richtung hin zu erzielen. Zum Nachweis des möglichen Vorhandenseins des Natriumsulfoxyds bediente sich Palma des Benzylchlorids, von dem

[1] Freiburg, Dissertation 1906.

Fromm[1], Achert[2] und andere Forscher gezeigt haben, dass es sich äusserst leicht mit dem am Schwefelatom haftenden Natriumatom unter Bildung von Thiobenzylderivaten umsetzt. Es sollte also in diesem Falle die Bildung von Benzylsulfoxyd stattfinden:

$$2\,C_7H_7Cl + Na_2SO = C_7H_7 \cdot SO \cdot C_7H_7 + 2\,NaCl.$$

Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Reaktion zwischen Natronlauge und Schwefel bei Gegenwart von Benzylchlorid nicht in dem gewünschten Sinne verläuft, sondern dass eine energische Oxydation stattfindet, bei der das Benzylchlorid in Benzoesäure und Thiobenzoesäure übergeführt wird.

Palma hat die Versuche in der Weise ausgeführt, dass er eine alkoholische Lösung von Benzylchlorid und Kalilauge mit der berechneten Menge fein verteilter Schwefelblumen mehrere Stunden in der Kälte schüttelte. Aus der tief rot gefärbten Lösung fiel beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure Benzoesäure aus, während Ferricyalkalium eine Fällung von Benzoyldisulfid ergab.

Die von Palma festgestellte Tatsache, dass nämlich bei der Auflösung von Schwefel in Alkali bei Gegenwart von Benzylchlorid eine Oxydation stattfindet, liess es nun wünschenswert erscheinen, eine Substanz ausfindig zu machen, die einer weiteren Oxydation überhaupt nicht fähig ist. Das p-Nitrochlorbenzol schien diese Bedingung in vollem Masse zu erfüllen, und die Anwendung dieser Substanz bei den in vorliegender Arbeit näher zu beschreibenden Versuchen bot somit mehr Aussicht auf Erfolg.

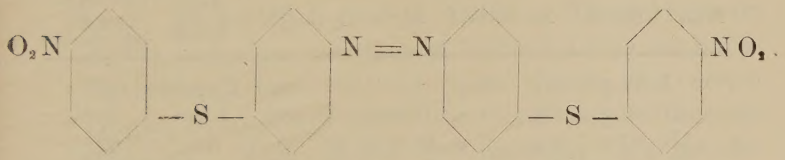
Leider ist es trotz einer ganzen Reihe von Versuchen nicht gelungen, irgend welche Anhaltspunkte für die Existenzfähigkeit des hypothetischen Natriumsulfoxyds zu gewinnen. Trotzdem hatten diese Versuche insofern

[1] B. 28, 1302.
[2] B. 36, 534.

einen Erfolg, als sie zur Kenntnis eines neuen, bislang nicht bekannten Körpers, der von Interesse ist, führten.

Im folgenden Abschnitt soll von der Darstellung dieser neuen Verbindung, die als symmetrischer 4,4'-Dinitrodiphenyläther des Azophenylmerkaptans anzusprechen ist, den hierbei entstehenden Nebenprodukten und der Trennung dieser verschiedenen Körper von einander die Rede sein.

Symmetrischer 4,4'-Dinitrodiphenyläther des Azophenylmerkaptans.



Palma hat, wie oben erwähnt, gezeigt, dass die Reaktion zwischen Benzylchlorid, Kalilauge und Schwefel sich bereits in der Kälte vollzieht. Deshalb wurde zunächst versucht, auch das p-Nitrochlorbenzol bei gewöhnlicher Temperatur auf Schwefel und Kalilauge einwirken zu lassen. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass in der Kälte keine oder vielmehr eine kaum merkliche Reaktion stattfindet. Bei längerem Kochen am Rückflusskühler dagegen vollzieht sich eine lebhafte Umsetzung, bei welcher der sym. 4,4'-Dinitrodiphenyläther des Azophenylmerkaptans sowie mehrere andere Körper als Nebenprodukte entstehen. Als solche konnten mit Sicherheit nachgewiesen werden: Dinitrodiphenylsulfid, Dinitrodiphenyldisulfid, Nitroamidodiphenylsulfid und p-Nitrophenol.

Versuche zur quantitativen Ermittelung der Ausbeute an Dinitroazoverbindung.

Um eine möglichst gute Ausbeute an Dinitroazoverbindung zu erzielen, wurden einige Versuche unter verschiedenen Bedingungen angestellt. Dabei zeigte es sich, dass die Bildung des Körpers nicht nur von der Anzahl der in Reaktion tretenden Moleküle, sondern auch wesentlich von der Quantität des vorhandenen Wassers und Alkohols abhängt.

Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über fünf unter verschiedenen Bedingungen angestellte Versuche und die Ausbeute an Dinitroazoverbindung:

$NO_2C_6H_4Cl$	S	NaOH	H_2O	C_2H_5OH	Ausbeute	Unveränd. p-Nitrochlorbenzol
I. 10 g	1 g	3 g	—	200 ccm	Spuren	53 %
II. 10 g	1 g	3 g	15 ccm	100 ccm	3 %[1]	75 %
III. 10 g	1 g	3 g	30 ccm	200 ccm	6 %	69 %
IV. 10 g	2 g	6 g	—	200 ccm	0,5 %	65 %
V. 10 g	2 g	6 g	60 ccm	200 ccm	Spuren	78 %

Bei sämtlichen Versuchen wurde so lange am Rückflusskühler erhitzt, bis der bei der Reaktion gebildete, aus anorganischen Salzen bestehende Niederschlag sich nicht weiter vermehrte, wozu ungefähr 2½—3stündiges Erhitzen nötig war. Die obengenannten Körper: Dinitrodiphenylsulfid, Dinitrodiphenyldisulfid und Nitrophenol konnten bei allen Versuchen nachgewiesen werden, Nitroamidodiphenylsulfid dagegen in allen Fällen mit Ausnahme des zweiten Versuches.

Bei Einwirkung einer grösseren Menge Natriumhydroxyd und Schwefel auf p-Nitrochlorbenzol tritt die Bildung des sym. 4,4'-Dinitrodiphenyläthers des Azophenylmerkaptans vollständig in den Hintergrund. In

[1] Berechnet auf angewandte Menge Nitrochlorbenzol.

diesem Falle entsteht im wesentlichen Nitroamidodiphenylsulfid neben wenig Dinitrodiphenylsulfid und Dinitrodiphenyldisulfid.

Darstellung der Dinitroazoverbindung.

Da Versuch III, wie aus der Tabelle ersichtlich, die beste Ausbeute an Dinitroazoverbindung lieferte, so soll die Ausführung dieses Versuches hier genau angegeben werden: 10 g p-Nitrochlorbenzol und 1 g Schwefel wurden zusammen in einem Kolben in 170 ccm siedendem Alkohol gelöst. Alsdann wurden aus einem Tropftrichter 30 ccm einer 10%igen wässerigen Natronlauge, die mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt wurde, zugegeben und hierauf 3 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Gleich nach Zusatz der ersten Tropfen Natronlauge färbte sich die Flüssigkeit intensiv dunkelrot. Nach einiger Zeit schieden sich an der Wandung des Gefässes Kristalle ab. Diese wurden heiss abfiltriert und in Wasser gelöst. In dieser Lösung wurde Chlornatrium durch Fällung mit Silbernitrat nachgewiesen, ferner Natriumthiosulfat, charakterisiert durch Entfärbung von Jodlösung und Abscheidung von Schwefel auf Zusatz von Säuren. Das alkoholische Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedampft und der Trockenrückstand mit etwas warmem Wasser ausgezogen, wodurch p-Nitrophenolnatrium in Lösung ging, das durch Fällen mit Salzsäure, Abfiltrieren und Umkristallisieren an dem Schmelzpunkte 114° erkannt wurde. Aus dem ungelöst gebliebenen Teil wurde der 4,4'-Dinitrodiphenyläther des Azophenylmerkaptans durch fraktionierte Kristallisation aus Eisessig gewonnen. Der Körper ist löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und kristallisiert aus diesen Lösungsmitteln in goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 164°.

Analyse:

C, H:	Sbst.	0,1762	g
	CO_2 =	0,3815	g
	H_2O =	0,0567	g
N:	Sbst.	0,1847	g
	v =	19,00	ccm
	t =	26°	
	b =	745,5	mm
S:	Sbst.	0,2188	g
	$BaSO_4$ =	0,2120	g.

	Berechnet:	Gefunden:
C_{24} = 288	59,02% C	59,05% C
H_{16} = 16	3,28% H	3,57% H
O_4 = 64		
N_4 = 56	11,46% N	11,21% N
S_2 = 64	13,11% S	13,21% S.

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult:

Substanz	Naphthalin	beobachtete Erniedrigung des Schmelzpunktes
0, 1572 g	10 g	0,22°

Berechnet:	Gefunden:
488	500.

Trennung und Nachweis der bei der Darstellung der Dinitroazoverbindung als Nebenprodukte entstehenden Körper.

Nachdem man die Lösung drei Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt hat, filtriert man heiss von anorganischen Salzen ab, verjagt den Alkohol auf dem Wasserbade, befreit den Trockenrückstand durch Auswaschen mit Wasser von p-Nitrophenolnatrium und zieht mit nicht zu viel heissem Eisessig aus. Ungelöst

bleibt das 4,4'-Dinitrodiphenyldisulfid, das man in wenig Anilin löst und mit Alkohol fällt. Es kristallisiert in schneeweissen Nadeln vom Schmelzpunkt 182°.

Nach Willgerodt[1] schmilzt das p-Dinitrodiphenyldisulfid bei 182°.

Schwefelbestimmung:

Formel: $C_{12}H_8O_4N_2S_2$. Mol.-Gew. 308.

Sbst. 0,1308 g

$BaSO_4$ = 0,1970 g.

Berechnet:	Gefunden:
20,78 % S	20,69 % S.

Die Eisessiglösung versetzt man mit viel kaltem Wasser, filtriert den entstandenen Niederschlag ab und zieht ihn mit warmer verdünnter Salzsäure aus. Alsdann übersättigt man die salzsaure Lösung mit Natronlauge, filtriert das entstandene Nitroamidodiphenylsulfid ab und kristallisiert es aus Benzol, eventuell unter Zusatz von etwas Tierkohle um. Der Schmelzpunkt liegt bei 143°.

F. Kehrmann und Eduard Bauer[2] geben für das Nitroamidodiphenylsulfid einen Schmelzpunkt von 143° an.

Schwefelbestimmung:

Formel: $C_{12}H_{10}O_2N_2S$. Mol.-Gew. 246.

Sbst. 0,1173 g

$BaSO_4$ = 0,1147 g.

Berechnet:	Gefunden:
13,02 % S	13,36 % S.

Es bleibt mithin nur noch die Trennung des Dinitrodiphenylsulfids vom Dinitrodiphenyläther des Azo-

[1] B. 18, 333.

[2] B. 29, 2362.

phenylmerkaptans übrig. Diese wurde bewerkstelligt durch fraktionierte Kristallisation aus Eisessig. Es war nicht ganz leicht, die Trennung dieser beiden Körper, die in so geringer Menge zur Verfügung standen, herbeizuführen. Nur durch wiederholtes Lösen und Fällen ist es gelungen, beide Körper zu isolieren. Das Dinitrodiphenylsulfid wurde aus Benzol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 154°. Nach Nietzki und Bothof[1] schmilzt das Dinitrodiphenylsulfid bei 154°.

Schwefelbestimmung:

Formel: $C_{12}H_8O_4N_2S$. Mol.-Gew. 276.

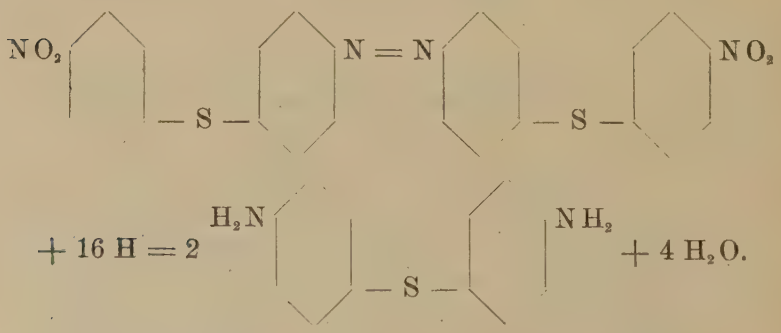
Sbst. 0,1467 g

$BaSO_4$ = 0,1271 g.

Berechnet:	Gefunden:
11,66% S	11,95% S.

Bestimmung der Konstitution des sym. 4,4'-Dinitrodiphenyläthers des Azophenylmerkaptans.

Die Konstitutionsermittlung dieses Körpers gestaltete sich verhältnismässig einfach, indem nämlich bei der energischen Reduktion mit Zinn und Salzsäure zwei Moleküle Thioanilin erhalten wurden:



[1] B. 27, 3262.

Die Reduktion wurde in folgender Weise ausgeführt: 1 g Sbst. wurde in möglichst wenig Eisessig gelöst und mit Zinn und konzentrierter Salzsäure versetzt. Sodann wurde auf dem Wasserbade eine Zeitlang erhitzt. Auf Zusatz von viel überschüssiger konzentrierter Salzsäure fiel das salzsaure Salz des Thioanilins, zunächst durch fremde Beimengungen noch etwas verunreinigt, aus. Durch Einstellen des Gefässes in Eiswasser wurde der Niederschlag vermehrt. Derselbe wurde abfiltriert und auf einem Tonscherbchen abgepresst. Durch wiederholtes Lösen in wenig verdünnter Salzsäure und Fällen mit Natronlauge wurde das Thioanilin in dünnen schneeweissen Nadeln vom Schmelzpunkt 105° erhalten.

Nach den Angaben von Merz und Weith[1] liegt der Schmelzpunkt bei 105°.

Zur vollständigen Identifizierung wurde die Base in einem kleinen Kölbchen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid eine Zeitlang erhitzt. Alsdann wurde mit viel Wasser versetzt und das überschüssige Essigsäureanhydrid durch kurzes Aufkochen zerstört. Beim Abkühlen schied sich die Diacetylverbindung des Thioanilins in weissen Nadeln ab, die aus Alkohol umkristallisiert wurden. Der Schmelzpunkt lag bei 214—215°.

Merz und Weith[2] schreiben dem Diacetylthioanilin einen Schmelzpunkt von 214—215° zu.

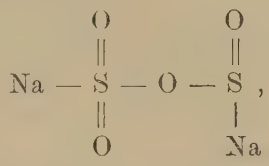
Versuche, die Dinitroazoverbindung zur Nitroamidoazo- und Diamidoazoverbindung zu reduzieren, hatten ein negatives Ergebnis. Als Reduktionsmittel wurde das eine Mal Schwefelammonium, das andere Mal Eisenoxydulhydrat angewandt. Es hat sich gezeigt, dass beide Körper wenigstens unter den sonst üblichen Bedingungen auf die neue Verbindung überhaupt nicht einwirken.

---

[1] B. 4, 384.
[2] B. 4, 390.

Versuch zur Darstellung der p-Nitrobenzolsulfosäure und p-Nitrobenzolsulfinsäure durch Einwirkung von Natriumhydrosulfit auf p-Nitrochlorbenzol.

Palma[1] hat nachgewiesen, dass aus Hydrosulfit und Benzylchlorid bei Gegenwart von Alkali Benzylsulfonsäure und Benzylsulfinsäure entstehen. Die Reaktion, die bereits in der Kälte beim Schütten verläuft, liefert den Beweis für die von Binz[2] dem Hydrosulfit zugeschriebene Formel:



wonach die hydroschweflige Säure als ein Anhydrid der schwefligen Säure H_2SO_3 und der Sulfoxylsäure H_2SO_2 aufgefasst werden kann.

Man sollte nun erwarten, dass in ganz analoger Weise aus p-Nitrochlorbenzol und Hydrosulfit p-Nitrobenzolsulfonsäure neben p-Nitrobenzolsulfinsäure entstehen sollte. Diese Vermutung hat sich jedoch nicht bestätigt. Weder in der Kälte noch bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° unter Druck ist eine Reaktion zu bemerken. Es tritt wohl eine schwache Farbenänderung ein, durch eine genaue Wägung kann jedoch leicht festgestellt werden, dass alles angewandte Ausgangsmaterial quantitativ zurückerhalten wird.

Dieser Versuch zeigt deutlich, dass das Chloratom im p-Nitrochlorbenzol viel weniger beweglich ist als im Benzylchlorid.

Auch Natriumthiosulfat wirkt auf p-Nitrochlorbenzol nicht ein.

[1] Freiburg, Dissertation 1906.

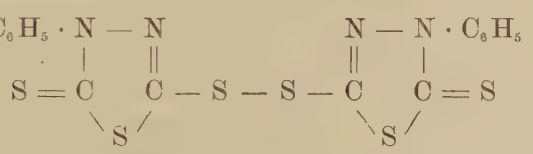
[2] Chem. Centralblatt 1905. I. 1360.

Spaltung des 4,4'-Dinitrodiphenyldisulfids mit alkoholischem Kali.

Schiller und Otto[1] geben an, dass aromatische Disulfide durch alkoholisches Kali in Merkaptane und Sulfinsäuren gespalten werden. So z. B. entsteht aus Phenyldisulfid Thiophenol und Benzolsulfinsäure:

$$2\ C_6H_5 \cdot SS \cdot C_6H_5 + 4\ KOH = 3\ C_6H_5SK + C_6H_5SO_2K + 2\ H_2O.$$

Busch[2] hat das von ihm dargestellte Phenyldithiobiazolondisulfid

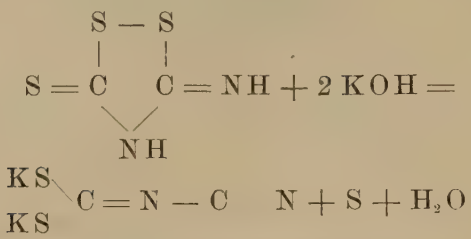


spalten können und dabei das Merkaptan isoliert, das betreffende Oxydationsprodukt aber nicht.

Fromm[3] hat die Einwirkung von alkoholischem Kali auf ungesättigte Disulfide eingehend untersucht und gezeigt, dass alle diese Verbindungen, in denen die an Schwefel gebundenen Kohlenstoffatome doppelte Bindung tragen, mehr oder minder leicht einer Spaltung unter Abscheidung von elementarem Schwefel unterliegen. Derselbe Autor hat bewiesen, dass die von Hantzsch und Wolvekamp[4] ausgesprochene Ansicht, wonach nur ringförmige Verbindungen mit zwei direkt aneinandergeketteten Schwefelatomen eine Abspaltung von Schwefel zeigen, irrig ist, und dass lediglich die Nachbarschaft zweier Doppelbindungen eine Lockerung der Disulfid-

[1] B. 9, 1637.
[2] B. 29, 2127.
[3] Lieb. Ann. 348. 144.
[4] Lieb. Ann. 331. 265.

bindung hervorruft. So wird nicht nur Persulfocyansäure nach der Gleichung:



in Schwefel und cyanamidodithiokohlensaures Kali zerlegt, sondern auch Benzoyldisulfid:

$$C_6H_5 \cdot COSSCO \cdot C_6H_5 + 2\,KOH = C_6H_5 \cdot COSK + C_6H_5COOK + S + H_2O.$$

Es entsteht also im letzteren Falle Benzoesäure und Thiobenzoesäure nebst elementarem Schwefel.

Es war nun von Interesse, zu erfahren, nach welcher Richtung hin die Spaltung des Dinitrodiphenyldisulfids, das bei der Darstellung des Dinitrodiphenyläthers des Azophenylmerkaptans in grösserer Menge erhalten wurde, verläuft. Die Lösung dieser Aufgabe erschien um so wichtiger, als man, in Analogie mit der von Schiller und Otto beim Phenyldisulfid beobachteten Spaltungsrichtung, neben Nitrophenylmerkaptan Nitrobenzolsulfinsäure hätte erhalten sollen, eine Verbindung, die von Limpricht[1] durch Kochen von p-Nitrophenylnitrobenzolsulfazid mit Barytwasser dargestellt, sonst aber nicht näher charakterisiert worden ist. Indessen ist es trotz einer Reihe von Versuchen nicht gelungen, den Verlauf der Spaltung völlig aufzuklären. Es konnten zwar reichliche Mengen Merkaptan nachgewiesen werden, Nitrobenzolsulfinsäure dagegen nicht. Statt dessen wurde ein Körper gebildet, dessen Zusammensetzung nicht ermittelt werden konnte. Die Spaltung wurde in folgender Weise ausgeführt: 10 g Dinitro-

[1] B. 20, 1240.

diphenyldisulfid wurden in einem Kolben mit einer Lösung von 6 g Natriumhydroxyd in 150 ccm Alkohol versetzt und 20 Minuten lang am Rückflusskühler gekocht. Alsdann wurde das Reaktionsgemisch in $^1/_2$ Liter Eiswasser gegossen, der entstandene braune Niederschlag abfiltriert und zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser wurden vereinigt und mit Salzsäure angesäuert. Es fiel p-Nitrophenylmerkaptan aus, das aus Chloroform umkristallisiert wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 77°.

Analyse:

Formel: $C_6H_5O_2NS$. Mol.-Gew. 155.

N:	Sbst.	0,1124	g
	N =	9,2	ccm
	t =	23°	
	b =	743	mm
S:	Sbst.	0,1305	g
	$BaSO_4$ =	0,1955	g.

Berechnet:	Gefunden:
9,03 % N	9,02 % N
20,64 % S	20,58 % S.

Leider war der bei der Reaktion entstandene in Alkali unlösliche Körper nicht zum Kristallisieren zu bringen. Er war fast in allen organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich, nur Nitrobenzol und Anilin vermochten in der Siedehitze reichliche Mengen zu lösen. Zur Reinigung wurde er mehrmals in kochendem Nitrobenzol gelöst, mit Alkohol gefällt, abfiltriert und zur Entfernung noch anhaftenden Nitrobenzols des öfteren mit heissem Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Er schmolz bei 158°, fing jedoch schon bei 130° an, zusammenzusintern.

Analyse:

C, H:	Sbst.		0,1425	g
	CO_2	=	0,3198	g
	H_2O	=	0,0455	g
N:	Sbst.		0,0973	g
	N	=	8,6	ccm
	t	=	20°	
	b	=	737	mm
S:	Sbst.		0,1005	g
	$BaSO_4$	=	0,0985	g.

Gefundene Werte:

61,20 % C
3,54 % H
9,79 % N
13,46 % S.

Diese Zahlen könnte man so auslegen, als handle es sich um eine Verbindung $C_{24}H_{20}N_3S_2O_4$. Da aber dieser Stoff nur unvollständig gereinigt werden konnte, so will ich von einer weiteren Auslegung absehen.

Spaltung des 4,4'-Dinitrodiphenyldisulfids mit alkoholischem Kali bei Gegenwart von Benzylchlorid.

Da bei obigem Versuche zwar Merkaptan, aber keine Sulfinsäure entstanden war, so lag die Vermutung nahe, dass dieselbe vielleicht eine äusserst leicht zersetzliche Verbindung sein könnte, die bei der Reaktion womöglich primär gebildet, dann aber wieder zerstört worden war. Es wurde deshalb ein weiterer Versuch bei Gegenwart von Benzylchlorid ausgeführt, mit dem

die intermediär entstandene p-Nitrobenzolsulfinsäure p-Nitrophenylbenzylsulfon geben sollte:

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Na + C_6H_5 \cdot CH_2Cl = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + NaCl.$$

Da zu diesem sowie dem später zu beschreibenden Versuche eine grössere Menge Dinitrodiphenyldisulfid erforderlich war, so wurde diese Verbindung nach der von Kulenkampff[1] gegebenen Darstellungsmethode hergestellt: 31,5 g p-Nitrochlorbenzol wurden mit 160 ccm Alkohol am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Alsdann wurde eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat, welche durch Lösen von 17 g Kaliumhydroxyd in 80 ccm Alkohol und Einleiten von Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Sättigung erhalten wurde, aus einem Tropftrichter allmählich hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde in 1½ Liter Eiswasser gegossen, wobei sich unangegriffenes p-Nitrochlorbenzol neben Dinitrodiphenylsulfid und Dinitrodiphenyldisulfid abschied. Nach zweimaligem Filtrieren an der Saugpumpe wurde eine klare, rote Lösung des Nitrothiophenolnatriums erhalten. Beim Ansäuern mit Salzsäure fiel das p-Nitrothiophenol aus. Dasselbe wurde mit etwas konzentrierter Natronlauge in einer Schale angerieben und in heissem Wasser gelöst. In diese Lösung wurde nun fein pulverisiertes Ferricyankalium in kleinen Portionen eingetragen, bis alles Nitrothiophenolnatrium in das Disulfid übergeführt war. Dasselbe wurde abgesaugt, durch gründliches Auswaschen mit Wasser von anorganischen Salzen befreit und aus wenig Anilin umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 182°.

Die Spaltung wurde nun in folgender Weise ausgeführt: 26 g Dinitrodiphenyldisulfid wurden in einem Kolben mit 200 ccm Alkohol und 27 g Benzylchlorid

[1] Freiburg, Dissertation 1906.

versetzt und am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Sodann wurde eine Lösung von 12 g Ätznatron in Alkohol aus einem Tropftrichter allmählich hinzugegeben und die Lösung drei Stunden lang gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen, der ausgeschiedene Niederschlag abfiltriert und aus Eisessig umkristallisiert. Er erwies sich als p-Nitrophenylthiobenzyläther. Der Schmelzpunkt lag bei 123°.

Kulenkampff gibt für den p-Nitrophenylthiobenzyläther einen Schmelzpunkt von 123° an.

Schwefelbestimmung:

Formel: $C_{13}H_{11}O_2NS$. Mol.-Gew. 245.

Sbst. 0,1837 g

$BaSO_4$ = 0,1723 g.

Berechnet:	Gefunden:
13,06 % S	12,88 % S.

Eine genaue Wägung ergab, dass 31,02 g Thioäther gebildet worden waren. Aus der Mutterlauge liessen sich ausserdem noch 2,1 g Thioäther gewinnen. Das dunkelrot gefärbte alkalische Filtrat wurde mit Salzsäure genau neutralisiert und durch Wasserdampfdestillation vom Alkohol und unangegriffenen Benzylchlorid befreit. Der Rückstand wurde durch Einstellen des Gefässes in Eiswasser abgekühlt und der bei der Wasserdampfdestillation zurückgebliebene braune Niederschlag abfiltriert. Derselbe bestand neben wenig öligen Produkten aus Thioäther (0,2 g). Im ganzen wurden also 33,32 g Thioäther erhalten. Das klare Filtrat vom Nitrophenylbenzylsulfid wurde auf dem Wasserbade stark eingeengt und mit Salzsäure versetzt. Es fiel Benzoesäure aus, die aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 122°.

Analyse:

Formel: $C_7H_6O_2$. Mol.-Gew. 122.

C, H: Sbst. 0,0971 g
CO_2 = 0,2459 g
H_2O = 0,0422 g.

Berechnet:	Gefunden:
68,86 % C	69,06 % C
4,92 % H	4,83 % H.

Aus diesem Versuche ergibt sich, dass Dinitrodiphenyldisulfid durch alkoholisches Kali bei Gegenwart von überschüssigem Benzylchlorid in Nitrophenylmerkaptan, das sich mit dem vorhandenen Benzylchlorid zu Nitrophenylbenzylsulfid umsetzt, übergeführt wird, und dass der bei der Reaktion verfügbar werdende Sauerstoff das Benzylchlorid oxydiert. Die Oxydation schreitet bis zur Bildung von Benzoesäure fort. Ferner lehrt dieser Versuch, dass, wenn wirklich p-Nitrobenzolsulfinsäure intermediär gebildet worden war, diese mit dem Benzylchlorid nicht leicht unter Bildung von Sulfon zu reagieren vermag.

Die bei der Spaltung erhaltenen 33,32 g Thioäther entsprechen nun genau der Menge, wie sie die Gleichung:

$$2\,NO_2 \cdot C_6H_4SS \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 + 4\,C_7H_7Cl + 4\,KOH = 3\,NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_7H_7 + 4\,KCl + NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_7H_7 + 2\,H_2O$$

verlangt.

Es bleibt mithin nur die Annahme übrig, dass das p-nitrobenzolsulfinsaure Kali durch die Kalilauge zersetzt wird:

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2K + KOH = C_6H_5 \cdot NO_2 + K_2SO_3.$$

Diese Annahme findet eine Stütze in der Tatsache, dass bei der Spaltung schwefligsaures Kali gebildet wird. Es hat sich nun bei der Untersuchung der bei der

Wasserdampfdestillation übergegangenen Körper herausgestellt, dass tatsächlich Nitrobenzol, wenn auch in geringer Menge, gebildet worden war. Weiter unten wird davon ausführlich die Rede sein.

Vielleicht darf man annehmen, dass die Reaktion zwischen Dinitrodiphenyldisulfid und Kalilauge in der ersten Phase nach der Gleichung:

$$NO_2C_6H_4 \cdot SS \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 + KOH = NO_2 \cdot C_6H_4SK + \begin{matrix} NO_2 \\ | \\ C_6H_4 \cdot SOH \end{matrix}$$

verläuft und dass letztere Verbindung dann zerfällt:

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SOH = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SH + O.$$

Der freiwerdende Sauerstoff oxydiert alsdann das Benzylchlorid zu Benzoesäure.

Es war deshalb von Wichtigkeit, obigen Versuch unter etwas veränderten Bedingungen nochmals auszuführen. Erstens musste nämlich ein Überschuss von Benzylchlorid vermieden und nur so viel von dieser Substanz angewandt werden, als zur Bildung des Thioäthers erforderlich war. Ferner musste dafür Sorge getragen werden, dass die Lösung nicht allzu stark alkalisch reagierte, um so einen Zerfall des gebildeten nitrobenzolsulfinsauren Kaliums in Nitrobenzol und Kaliumsulfit zu verhindern.

Aus diesem Grunde wurden bei dem nun folgenden Versuche die Mengenverhältnisse der angewandten Substanzen genau so gewählt, wie sie die Gleichung:

$$2\,NO_2 \cdot C_6H_4SS \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 + 3\,C_7H_7Cl + 4\,KOH = 3\,NO_2 \cdot C_6H_4S \cdot C_7H_7 + 3\,KCl + NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2K + 2\,H_2O$$

verlangt.

24 g Dinitrodiphenyldisulfid wurden in einem Kolben mit einer Lösung von 8,8 g Ätzkali und 14,8 g Benzylchlorid versetzt und zwei Stunden lang am Rückfluss-

kühler gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen und so von Alkohol und sehr wenig unangegriffenem Benzylchlorid befreit. Der Rückstand wurde an der Saugpumpe abfiltriert und aus Eisessig umkristallisiert. Er bestand aus p-Nitrophenylbenzylsulfid vom Schmelzpunkt 123°.

Das schwach alkalische Filtrat vom Thioäther, welches p-nitrobenzolsulfinsaures Natrium neben Kochsalz enthielt, wie an der Reduktion von Permanganat- und Jodlösung leicht zu erkennen war, wurde mit wenigen Tropfen Essigsäure neutralisiert und auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Durch Extraktion mit absolutem Alkohol im Soxhletapparat wurde das sulfinsaure Natrium vom Kochsalz getrennt. Wegen der leichten Oxydierbarkeit der Sulfinsäure wurde nicht die freie Säure selbst, sondern das beständigere Bleisalz dargestellt und analysiert. Die Analyse ergab, dass ein gemischtes Bleisalz der p-Nitrobenzolsulfinsäure und der Essigsäure vorlag.

Analyse:

Formel: $C_8H_7O_6NSPb$. Mol.-Gew. 452.

Pb:	Sbst.	0,1638	g
	$PbSO_4$ =	0,1750	g
N:	Sbst.	0,1654	g
	b =	755	mm
	t =	17°	
	N =	4,2	ccm.

Berechnet:	Gefunden:
3,10 % N	2,93 % N
45,30 % Pb	45,32 % Pb.

Das bei der Wasserdampfdestillation erhaltene Destillat enthielt neben Alkohol und etwas Benzylchlorid eine geringe Menge Nitrobenzol. Der Nachweis wurde in folgender Weise geführt: Das Destillat wurde mit

Äther ausgeschüttelt, der Äther verdunstet und das zurückgebliebene schwere Öl in einem kleinen Kölbchen am Rückflusskühler mit Zinn und Salzsäure eine Zeitlang erwärmt, wobei ein Teil in Lösung ging. Der ungelöst gebliebene Teil, vermutlich Toluol aus Benzylchlorid wurde durch Ausschütteln mit Äther entfernt. Die salzsaure Lösung wurde mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, das ausgeschiedene Anilin mit Äther aufgenommen und nach dem Verdunsten desselben durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Acetanilid übergeführt. Der Schmelzpunkt lag bei 115°.

Das Ergebnis der letzten beiden Spaltungsversuche lässt sich kurz dahin zusammenfassen, dass Dinitrodiphenyldisulfid durch alkoholisches Kali bei Gegenwart von Benzylchlorid in Nitrobenzolsulfinsäure und Merkaptan gespalten wird. Befindet sich Benzylchlorid im Überschuss, so verläuft die Spaltung in nicht unerheblichem Masse in der Weise, dass der bei der Reaktion verfügbare Sauerstoff das Benzylchlorid zu Benzoesäure oxydiert, wodurch ein grosser Teil der Sulfinsäure verloren geht. Ausserdem findet eine Nebenreaktion statt, indem die Nitrobenzolsulfinsäure in geringer Menge in Nitrobenzol und schweflige Säure gespalten wird.

Erwähnen möchte ich noch, dass ich bei der Einwirkung von Brom auf p-Nitrophenylbenzylsulfid einen in langen weissen Nadeln kristallisierenden Körper vom Schmelzpunkt 181° erhielt. Ich habe denselben jedoch nicht näher untersucht.

Spaltung des 4,4'-Dinitrodiphenyldisulfids mit alkoholischem Ammoniak.

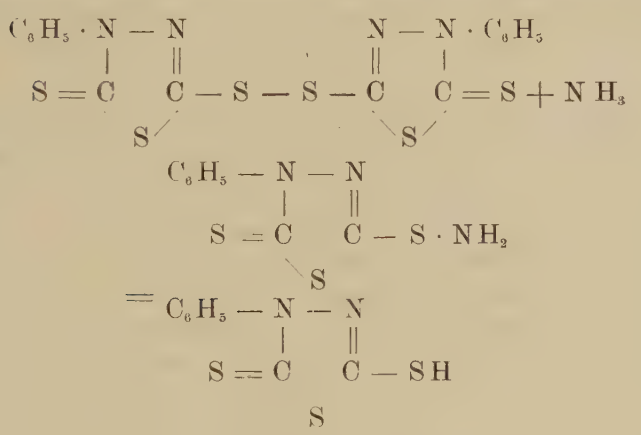
Nach Fromm[1] werden alle Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen in offener Kette durch Am-

[1] Lieb. Ann. 275, 20. 348, 144.

moniak und Amine unter Abspaltung von elementarem Schwefel zerlegt.

Bis jetzt sind nur wenige Daten darüber vorhanden, wie sich Disulfide, deren benachbarte Doppelbindungen in beständigen Ringen liegen, verhalten.

Busch[1] hat gezeigt, dass die von ihm selbst dargestellten Biazolondisulfide durch alkoholisches Ammoniak gespalten werden, und zwar erfolgt die Spaltung in der Weise, dass Merkaptane und Verbindungen, die als Derivate des hypothetischen Thiohydroxylamins anzusprechen sind, entstehen. So zerfällt das Phenyldithiobiazolondisulfid mit Ammoniak nach der Gleichung:



Diese Reaktion verläuft bereits in der Kälte. Busch hat ferner gezeigt, dass dieser Zerfall keiner allgemeinen Anwendbarkeit fähig ist. Es gibt vielmehr Disulfide, die von Ammoniak entweder gar nicht oder erst bei sehr hoher Temperatur angegriffen werden. So z. B. erleidet das Phenyldisulfid selbst beim Erhitzen im Bombenrohr keine Spaltung.

Der Zerfall, der beim Phenyldisulfid nicht gelingt, konnte beim Dinitrodiphenyldisulfid gelingen, da der

[1] B. 27, 2507. B. 29, 2107.

Eintritt zweier Nitrogruppen möglicherweise lockernd auf die Disulfidbindung einwirken konnte. Ein Versuch war um so interessanter, als man auf diesem Wege zu einfacheren Derivaten des Thiohydroxylamins gelangen konnte.

In der Kälte sowie beim Erhitzen am Rückflusskühler trat keine Reaktion ein. Deshalb wurden 2 g Dinitrodiphenyldisulfid mit 30 ccm alkoholischem Ammoniak 3—3½ Stunden im Bombenrohr erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in einem kleinen Schälchen auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft und der Trockenrückstand mit warmer verdünnter Salzsäure ausgezogen, wobei nur ein kleiner Teil gelöst wurde. Die Lösung wurde mit Natronlauge übersättigt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und aus Benzol umkristallisiert. Er schmolz bei 143°. Da die erhaltene Substanzmenge zu einer Analyse nicht ausreichte, so wurde die Verbindung durch einen Mischschmelzpunkt als Nitroamidodiphenylsulfid identifiziert.

Nach Kehrmann und Bauer[1] liegt der Schmelzpunkt des Nitroamidodiphenylsulfids bei 143°.

Das beim Ausziehen des Trockenrückstandes mit verdünnter Salzsäure hinterbliebene schmutzigbraune Gemisch wurde mit Schwefelkohlenstoff in der Kälte ausgezogen, wobei eine geringe Menge Schwefel in Lösung ging, während der ungelöst gebliebene Teil neben übelriechenden harzigen Produkten aus unangegriffenem Dinitrodiphenyldisulfid bestand.

Wie die Bildung des Nitroamidodiphenylsulfids zustande kommt, lässt sich nicht feststellen. Vielleicht darf man annehmen, dass sich unter den Zersetzungsprodukten Schwefelwasserstoff befindet, welcher eine Nitrogruppe zur Amidogruppe reduziert. Daraufhin deutet wenigstens die Anwesenheit des elementaren Schwefels.

[1] B. 29, 2362.

Dass nicht etwa das Ammoniak die Nitrogruppe gemäss der Gleichung:

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 + 2\,NH_3 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + NH_4NO_2$$

zu ersetzen vermag, wie man vielleicht vermuten könnte, geht daraus hervor, dass Dinitrodiphenylsulfid mit alkoholischem Ammoniak im Bombenrohr auf gleich hohe Temperatur erhitzt völlig unverändert zurückerhalten wurde. Wie Busch und später Fromm gezeigt haben, ist die Spaltbarkeit der Disulfide nicht nur auf Ammoniak beschränkt, sondern lässt sich auch auf primäre und sekundäre Amine ausdehnen.

Es hat sich gezeigt, dass 4,4'-Dinitrodiphenyldisulfid mit Anilin nicht reagiert.

Das indifferente Verhalten dieses Disulfids gegenüber Anilin kann mit Vorteil dazu benutzt werden, um diesen Körper in vollkommen reinem Zustande zu erhalten. Ich habe beobachtet, dass diese Verbindung aus keinem andern Lösungsmittel in so langen weissen Nadeln, die von jeder Verunreinigung frei sind, auskristallisiert wie aus Anilin, in dem sie sich sehr leicht löst. Die Fällung ist überdies quantitativ, wenn man zur Anilinlösung Alkohol hinzufügt.

4,4'-Dinitrodiphenylsulfon.

Bei dem oben erwähnten Versuche mit Kalilauge und Schwefel ist Dinitrodiphenylsulfid neben andern Verbindungen erhalten worden. Bei der Durchsicht der Literatur ergab sich, dass das entsprechende Sulfon

noch nicht beschrieben ist. Es wurde daher diese Verbindung durch Oxydation des Sulfids hergestellt und aus dieser durch Reduktion die entsprechende Diamidoverbindung. Letztere Verbindung ist von besonderem Interesse, da die von ihr sich ableitenden Azofarbstoffe die pflanzliche Faser direkt anfärben.

10 g 4,4'-Dinitrodiphenylsulfid wurden in einem geräumigen Kolben unter Erwärmen in Eisessig gelöst und zu dieser Lösung allmählich eine Lösung von 15 g Kaliumbichromat in 200 ccm Wasser und 140 g konzentrierter Schwefelsäure hinzugegeben. Es wurde nun so lange Chromsäure hinzugefügt, bis die Flüssigkeit eine deutliche Rotfärbung angenommen hatte. Die Lösung wurde dann durch Hineinwerfen von Eisstückchen abgekühlt und mit viel Wasser versetzt, wodurch sich das Sulfon in kristallisiertem Zustande ausschied. Es wurde an der Saugpumpe abgesaugt, durch gründliches Auswaschen mit Wasser von anorganischen Verunreinigungen befreit und umkristallisiert. Es ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ausserordentlich schwer löslich. Aus viel Eisessig kristallisiert es in kurzen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 282°. Die Ausbeute beträgt 96 % der Theorie.

Analyse:

Formel: $C_{12}H_8O_6N_2S$. Mol.-Gew. 308.

N:	Sbst.	0,1480	g
	N =	12,2	ccm
	t =	16,5°	
	b =	737	mm
S:	Sbst.	0,1275	g
	$BaSO_4$ =	0,0949	g.

Berechnet:	Gefunden:
9,10 % N	9,29 % N
10,39 % S	10,22 % S.

4,4'-Diamidodiphenylsulfon.

Einige Gramm Dinitrodiphenylsulfon wurden in einem Kolben in Eisessig gelöst, mit Zinn und konzentrierter Salzsäure versetzt und gelinde erwärmt. Man kann auch das trockene Sulfon direkt mit Zinn und konzentrierter Salzsäure behandeln, wobei es allmählich in Lösung geht. Durch überschüssige konzentrierte Salzsäure fällt das salzsaure Salz des Diamidodiphenylsulfons aus. Die Reduktion liefert eine sehr wenig befriedigende Ausbeute. Dies hat seinen Grund darin, dass neben dem Diamin harzähnliche Produkte entstehen. Um das Diamin von diesen zu trennen, löst man das salzsaure Salz in etwas Wasser auf, versetzt zunächst mit wenig Natronlauge, filtriert die abgeschiedene schmierige Masse ab und gibt zu dem Filtrat überschüssige Natronlauge. Durch öfteres Wiederholen dieser Operation lässt sich das Diamin rein gewinnen. Es kristallisiert aus verdünntem Alkohol in weissen Blättchen, die sich an der Luft mit der Zeit bräunlich färben. Der Schmelzpunkt liegt bei 174°.

Analyse:

Formel: $C_{12}H_{12}O_2N_2S$. Mol.-Gew. 248.

N:	Sbst.	0,1219	g
	N =	12,9	ccm
	t =	26°	
	b =	742	mm
S:	Sbst.	0,1308	g
	$BaSO_4$ =	0,1217	g.

Berechnet:	Gefunden:
11,29 % N	11,48 % N
12,90 % S	12,78 % S.

Farbstoffe:

I. Diamidodiphenylsulfon diazotiert + 2 Mol. Salicylsäure bildet ein gelbes, wasserlösliches Pulver.

II. Diamidodiphenylsulfon diazotiert + 2 Mol. β-Naphtol. Dieser intensiv rotgefärbte Farbstoff ist in Wasser vollkommen unlöslich.

III. Diamidodiphenylsulfon diazotiert + 2 Mol. Naphtionsäure. Dieser Farbstoff zeigt eine grosse Ähnlichkeit mit dem Kongofarbstoff. Die freie Farbstoffsäure bildet ein violettrotes Pulver, das Natronsalz ist grün und glänzend. Von konzentrierter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit intensiv blauer Farbe gelöst. Er ist sehr empfindlich gegen Säuren, selbst gegen Essigsäure. Baumwolle wird von ihm blutrot gefärbt.

Die Darstellung dieser Farbstoffe geschah in der Weise, dass das Diamin zunächst mit salpetriger Säure diazotiert wurde. Da jedoch die Einwirkung der Tetrazoverbindung auf die betreffenden Komponenten in zwei getrennten Phasen verläuft, indem sich zunächst nur ein Molekül der Komponenten mit der Tetrazoverbindung zu einem Zwischenprodukt verbindet, das noch eine freie Diazogruppe enthält, so wurde nach Hinzugabe zweier Moleküle der Komponenten zur Tetrazoverbindung das Reaktionsgemisch 24 Stunden stehen gelassen, sodann allmählich erhitzt, ohne dass ein Entweichen von Stickstoff eintrat. Darauf wurden die Farbstoffe abfiltriert und durch mehrmaliges Lösen in viel heissem Wasser und Fällen gereinigt. Da dieselben jedoch nicht kristallisiert erhalten werden konnten, musste von einer Analyse derselben abgesehen werden.

Diacetylverbindung des 4,4'-Diamidodiphenylsulfons.

1 g Diamidodiphenylsulfon wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid eine Zeitlang erwärmt, bis alles Diamin gelöst war. Nach kurzem Aufkochen wurde Wasser zu der Lösung gesetzt, gekocht und so das überschüssige Essigsäureanhydrid zersetzt. Beim Abkühlen schied sich die Diacetylverbindung in weissen Nadeln ab, die aus sehr verdünnter Essigsäure umkristallisiert wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 280°.

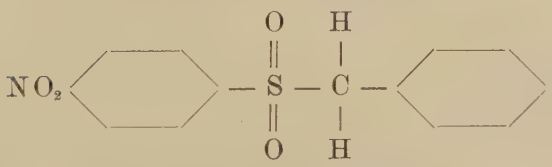
Analyse:

Formel: $C_{16}H_{16}O_4N_2S$. Mol.-Gew. 332.

C, H: Sbst. 0,1960 g
CO_2 = 0,4162 g
H_2O = 0,0900 g.

Berechnet:	Gefunden:
57,83 % C	57,91 % C
4,82 % H	5,10 % H.

P-Nitrophenylbenzylsulfon.



Bei der oben erwähnten Spaltung des 4,4'-Dinitrodiphenyldisulfids mit alkoholischem Kali bei Gegenwart von Benzylchlorid ist p-Nitrophenylthiobenzyläther in grösserer Menge erhalten worden. Um diese Verbindung näher zu identifizieren, wurde sie durch Oxydation mit Chromsäure in das von Kulenkampff dargestellte Sulfon übergeführt. Da zeigte es sich nun, dass der Schmelzpunkt dieses Körpers nicht bei 149°, wie Kulenkampff angibt, sondern 20° höher liegt, also bei 169°. Kulenkampff hat von der Verbindung eine Stickstoff- und eine Schwefelbestimmung ausgeführt. Während jedoch der Stickstoff- und Schwefelgehalt des Sulfons nur um weniges von dem des betreffenden Sulfoxyds verschieden ist, so dass geringe Beimengungen Sulfoxyd bei der Analyse nicht ins Gewicht fallen, ist die Differenz des Kohlenstoffgehaltes bei beiden Verbindungen eine weit grössere. Die Entscheidung, ob reines oder durch Sulfoxyd verunreinigtes Sulfon vorliegt, lässt sich also lediglich durch den Ausfall der Kohlenstoffbestimmungen treffen.

Das entsprechende Sulfoxyd schmilzt, wie Kulenkampff richtig angibt, bei 164°, also 5° niedriger als das Sulfon. Dies entspricht auch ganz dem bei anderen Sulfoxyden und Sulfonen beobachteten Verhalten, wonach letzteren Verbindungen ein etwas höherer Schmelzpunkt zukommt.

Analyse:

Formel $C_{13}H_{11}O_4NS$. Mol.-Gew. 277.

I. Sbst. 0,1280 g	II. Sbst. 0,1191 g
$CO_2 = 0{,}2641$ g	$CO_2 = 0{,}2465$ g
$H_2O = 0{,}0590$ g	$H_2O = 0{,}0521$ g.

Berechet:	Gefunden:	
56,32% C	I. 56,26% C	II. 56,44% C
4,00% H	5,21% H	4,85% H.

Dimethylverbindung des p-Nitrophenylbenzylsulfons.

Wie bekannt, besitzen Verbindungen vom Typus des Acetessigesters die bemerkenswerte Eigenschaft, dass die Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Metalle vertreten werden können. Der Grund dieser Erscheinung ist in dem azidifizierenden Einflusse der beiden benachbarten CO-Gruppen zu suchen. Lässt man nun auf die so entstandenen Metallverbindungen organische Halogensubstitutionsprodukte einwirken, so findet eine Kondensation der organischen Reste statt.

A. Michael und A. M. Comey[1] haben gefunden, dass der Phenylsulfonessigsäureäthylester die gleiche Reaktionsfähigkeit wie der Acetessigester besitzt. So erhielten diese beiden Forscher bei der Einwirkung von Natiumalkoholat und Benzylchlorid zuerst Mono- und dann Dibenzylphenylsulfonessigsäureäthylester.

Weitere Untersuchungen von Viktor Meyer[2] haben ergeben, dass gewisse Verbindungen durch den Eintritt anderer stark negativer Gruppen wie der Cyan- und der Phenylgruppe die Fähigkeit erlangen, Wasserstoffatome gegen Metalle auszutauschen. So reagiert z. B. Benzylcyanid mit Benzylchlorid. Dagegen vermag der Phenylessigsäureäthylester wenigstens unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht in Reaktion zu treten. Dieses verschiedenartige Verhalten dieser beiden Verbindungen zeigt, dass die Cyangruppe entschieden negativer ist als die Carbonylgruppe.

[1] B. 16, 2300.
[2] B. 20, 534.

Es war nun von Interesse, zu erfahren, ob vielleicht auch das p-Nitrophenylbenzylsulfon, dessen Methylengruppe sich zwischen der stark sauren SO_2-Gruppe und der Phenylgruppe von ebenfalls saurem Charakter befindet, mit Natriumalkoholat und Halogenalkyl zu reagieren vermag. In der Tat ist es gelungen, durch Einwirkung von Natronlauge und Jodmethyl die entsprechende Dimethylverbindung zu erhalten. Die Ausführung geschah in folgender Weise: 2,77 g p-Nitrophenylbenzylsulfon wurden mit einer Lösung von 3 g Jodmethyl und 1,2 g Natriumhydroxyd in Alkohol mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Darauf wurde mit Wasser verdünnt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Sonderbarerweise zeigt der Körper denselben Schmelzpunkt wie das Sulfon (169°), unterscheidet sich aber von diesem durch seine geringere Löslichkeit in Alkohol. Die Analyse ergab, dass die Dimethylverbindung vorliegt. Ausbeute wenig befriedigend.

Analyse:

Formel: $C_{15}H_{15}O_4NS$. Mol.-Gew. 305.

C, H: Sbst. 0,1294 g
CO_2 = 0,2821 g
H_2O = 0,0630 g.

Berechnet:	Gefunden:
59,02 % C	59,43 % C
4,91 % H	5,41 % H.

P-Nitrophenylthioglykolsäure.

NO_2 $S \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Diese Verbindung wurde durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf p-Nitrophenylmerkaptan erhalten.

Friedländer und Slubek[1] haben diesen Körper bereits dargestellt, indem sie p-Nitrochlorbenzol auf Thioglykolsäure einwirken liessen. Da jedoch die Reaktion zwischen p-Nitrothiophenol und Monochloressigsäure äusserst glatt verläuft, so möge dieselbe hier Erwähnung finden.

3,1 g p-Nitrophenylmerkaptan wurden in verdünnter Natronlauge gelöst und mit 1,86 g Monochloressigsäure versetzt. Alsdann wurde 15 Minuten lang zum Sieden erhitzt, bis die dunkelrot gefärbte Lösung vollständig hell geworden war. Es wurde mit Salzsäure versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und aus 30 %igem Alkohol umkristallisiert. Der Körper kristallisiert in langen strohgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 158°. Ausbeute quantitativ.

Friedländer und Slubek geben für die p-Nitrophenylthioglykolsäure einen Schmelzpunkt von 157 bis 158° an.

Stickstoffbestimmung:

Formel: $C_8H_7O_4NS$. Mol.-Gew. 213.

Sbst.	0,1269	g
N =	7,6	ccm
t =	20°	
b =	737	mm.

Berechnet:	Gefunden:
6,57 % N	6,64 % N.

Merkaptole und Merkaptale des p-Nitrophenylmerkaptans.

Baumann[2] hat gezeigt, dass Aldehyde und Ketone sich mit Merkaptanen in Gegenwart wasserentziehender

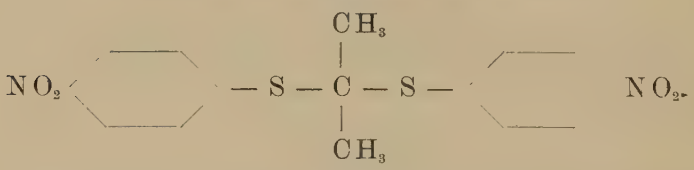
[1] Monatsh. f. Ch. 28, 247.

[2] B. 18, 887.

Mittel unter Austritt von Wasser vereinigen. Diese Reaktionsfähigkeit kommt sowohl den Aldehyden und Ketonen der aliphatischen wie denen der aromatischen Reihe zu. Auch das Merkaptan kann ein aliphatisches oder aromatisches sein. Indessen ist die Geschwindigkeit, mit der die Umsetzung sich vollzieht, nicht in allen Fällen die gleiche. So treten z. B. die Ketone der aromatischen Reihe viel langsamer und schwieriger als die der Fettreihe in die Reaktion ein.

Im folgenden Abschnitt soll von einigen Merkaptolen und Merkaptalen, die sich vom p-Nitrophenylmerkaptan ableiten, die Rede sein. Alle diese Verbindungen, die sich durch eine ganz besonders gute Kristallisationsfähigkeit auszeichnen, entstehen äusserst leicht bereits in der Kälte. Die Ausbeute ist in allen Fällen fast quantitativ.

P-Nitrophenylmerkaptol des Acetons.



Darstellung: 3,1 g p-Nitrophenylmerkaptan werden in möglichst wenig Aceton gelöst. In diese Lösung leitet man unter guter Kühlung 20—30 Minuten lang einen Strom trockenen Salzsäuregases ein. Man filtriert die abgeschiedenen Kristalle ab und kristallisiert sie aus einer Mischung gleicher Teile Aceton und Wasser um. Man erhält so zollange schneeweisse Nadeln vom Schmelzpunkt 122°.

Umeine fast quantitative Ausbeute zu erzielen, ist es erforderlich, dass die angewandten Reagentien in völlig trockenem Zustande zur Verwendung gelangen.

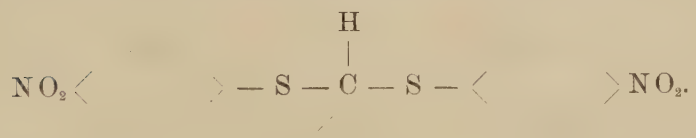
Analyse:

Formel: $C_{15}H_{14}O_4N_2S_2$. Mol.-Gew. 350.

C, H:	Sbst.		0,1272	g
	CO_2	=	0,2407	g
	H_2O	=	0,0451	g
N:	Sbst.		0,1682	g
	N	=	11,6	ccm
	t	=	14,5°	
	b	=	748	mm
S:	Sbst.		0,1066	g
	$BaSO_4$	=	0,1433	g.

Berechnet:	Gefunden:
51,43% C	51,61% C
4,00% H	3,94% H
8,00% N	7,97% N
18,29% S	18,46% S.

P-Nitrophenylmerkaptal des Benzaldehyds.



3,10 g p-Nitrophenylmerkaptan wurden mit 1,05 g Benzaldehyd übergossen und in dieses Gemisch eine halbe Stunde lang trockenes Salzsäuregas geleitet. Die Lösung erwärmt sich nach einiger Zeit. Beim Erkalten fällt das Merkaptal aus. Es kristallisiert aus Eisessig in dünnen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 154°.

Blanksma[1] hat bereits diese Verbindung dargestellt. Nach ihm schmilzt der Körper schon bei 152°.

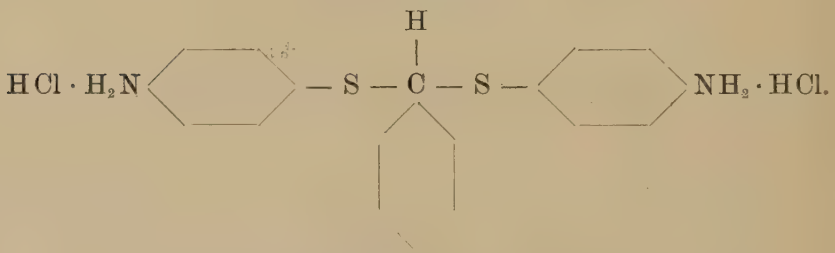
Analyse:

Formel: $C_{19}H_{14}O_4N_2S_2$. Mol.-Gew. 398.

N:	Sbst.	0,2218	g
	N	= 14,2	ccm
	t	= 20°	
	b	= 744	mm
S:	Sbst.	0,1808	g
	$BaSO_4$	= 0,2144	g.

Berechnet:	Gefunden:
7,04% N	7,17% N
16,12% S	16,28% S.

Salzsaures Salz des p-Amidophenylmerkaptals des Benzaldehyds.



2 g p-Nitrophenylmerkaptal des Benzaldehyds wurden in etwas Eisessig gelöst, die Lösung mit überschüssigem fein granulierten Zinn versetzt, und nun langsam so viel konzentrierte Salzsäure hinzugegeben, dass einerseits eine lebhafte Wasserstoffentwicklung eintrat, andererseits das Merkaptal in Lösung blieb. Alsdann wurde eine Zeitlang auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Zinn gelöst war. Die Lösung wurde hierauf zur

[1] Rec. des trav. chim. des Pays-Bas. 20, 403.

Trockene verdampft, der Trockenrückstand in viel Wasser gelöst und nun so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis alles Zinn ausgefällt war. Dasselbe wurde an der Saugpumpe abgesaugt und das Filtrat auf dem Wasserbade stark eingeengt, wobei das salzsaure Salz in langen weissen Nadeln auskristallisierte. Alle Bemühungen, die freie Base in kristallisiertem Zustande zu erhalten, waren erfolglos.

Analyse:

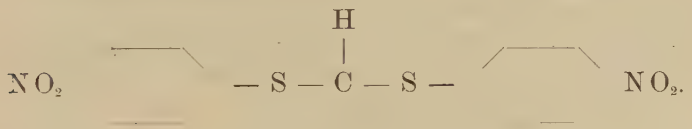
Formel: $C_{19}H_{20}N_2S_2Cl_2$. Mol.-Gew. 411.

S: Sbst. 0,1912 g

$BaSO_4$ = 0,2154 g.

Berechnet:	Gefunden:
15,57 % S	15,48 % S.

P-Nitrophenylmerkaptal des p-Nitrobenzaldehyds.



Darstellung: Eine Mischung von 3,10 g p-Nitrophenylmerkaptan und 1,51 g p-Nitrobenzaldehyd wird in möglichst wenig Eisessig gelöst. In diese Lösung leitet man eine Stunde lang trockenes Salzsäuregas ein. Das Kondensationsprodukt fällt in weissen Nadeln aus. Man filtriert dieselben ab, wäscht zur Entfernung noch etwas unangegriffenen p-Nitrophenylmerkaptans mit etwas Natronlauge, dann mit wenig Alkohol aus und kristalli-

siert sie aus Aceton um. Man erhält so schneeweisse dünne Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 166° liegt. Der Körper löst sich leicht in Aceton und Chloroform, schwerer in Eisessig und Alkohol.

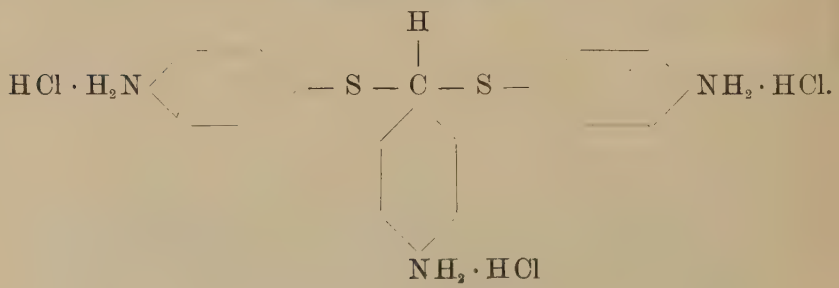
Analyse:

Formel: $C_{19}H_{13}O_6N_3S_2$. Mol.-Gew. 443.

N:	Sbst.	0,1020	g
	N =	8,65	ccm
	t =	21°	
	b =	741	mm
S:	Sbst.	0,1327	g
	$BaSO_4$ =	0,1394	g.

Berechnet:	Gefunden:
9,48 % N	9,40 % N
14,45 % S	14,43 % S.

Salzsaures Salz des p-Amidophenylmerkaptals des p-Amidobenzaldehyds.



4,43 g der Trinitroverbindung wurden in möglichst wenig heissem Eisessig gelöst, die Lösung mit 10,7 g fein granulierten Zinns und 30 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und nun gelinde erwärmt, bis vollständige Lösung des Zinns eingetreten war. In der Kälte schied

sich das Zinnchlorürdoppelsalz in schneeweissen dünnen Nadeln ab, die an der Saugpumpe abgesaugt wurden. Durch Behandlung mit warmer Natronlauge wurde die Base in schmutzigem amorphen Zustande erhalten. Alle Versuche, sie zum Kristallisieren zu bringen, misslangen. Dagegen konnte das salzsaure Salz in fast farblosen Kristallen erhalten werden. Ganz reines salzsaures Amin bekommt man am besten, wenn man das Zinnchlorürdoppelsalz in viel Wasser löst und in diese Lösung kurze Zeit einen starken Strom Schwefelwasserstoffgases einleitet. Man filtriert das entstandene Zinnsulfür ab und dampft das Filtrat bis fast zur Trockene ein, wobei das salzsaure Salz in langen dünnen Nadeln auskristallisiert. Die Ausbeute ist jedoch wenig befriedigend. Dies hat seinen Grund darin, dass beim Einleiten von Schwefelwasserstoff eine rotbraune amorphe Verbindung entsteht. Dieselbe wurde jedoch nicht näher untersucht.

Stickstoffbestimmung:

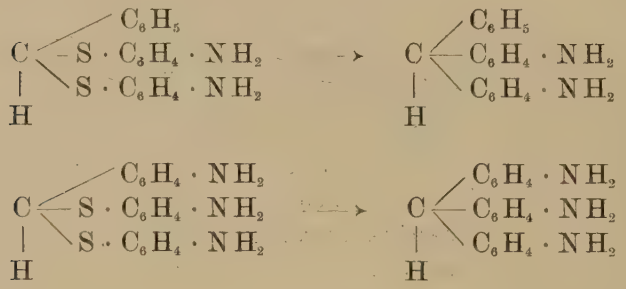
Formel: $C_{19}H_{22}N_3Cl_3S_2$. Mol.-Gew. 462,5.

Sbst. 0,1048 g
N = 8,6 ccm
t = 22°
b = 748 mm.

Berechnet:	Gefunden:
9,08 % N	9,15 % N.

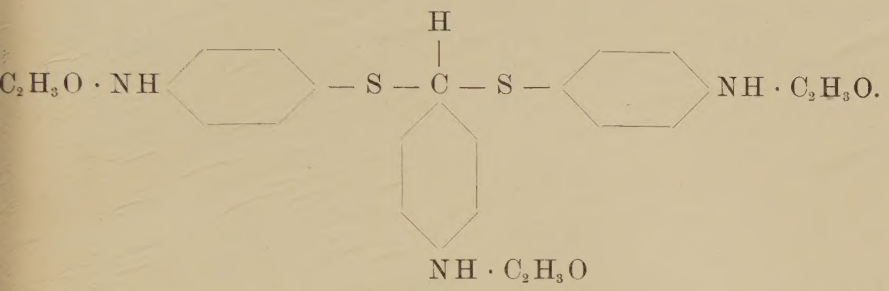
Vergleicht man das p-Amidophenylmerkaptal des Benzaldehyds mit dem p-Amidophenylmerkaptal des p-Amidobenzaldehyds, so findet man, dass zwischen diesen beiden Verbindungen eine Ähnlichkeit wie zwischen Malachitgrün und Fuchsin besteht. Sieht man von den in diesen Farbstoffen enthaltenen Methylgruppen ab, und betrachtet man lediglich die Muttersubstanzen der

beiden Körper, das Diamidotriphenylmethan bezw. Triamidotriphenylmethan, so findet man, dass die beiden Merkaptale sich von den Leukobasen dieser Farbstoffe nur durch einen Mehrgehalt zweier Atome Schwefel unterscheiden. Es entspricht das p-Amidophenylmerkaptal des Benzaldehyds der Leukobase des Malachitgrüns und das p-Amidophenylmerkaptal des p-Amidobenzaldehyds der Leukobase des Fuchsins:



Wie bekannt, gehen die Leukobasen der Triphenylmethanfarbstoffe durch Oxydation in diese selbst über, und zwar ist nach den neuesten Ansichten die Farbstoffnatur lediglich durch die Anwesenheit einer chinoiden Bindung bedingt. Ist diese Ansicht richtig, so übersieht man leicht, dass nur das p-Amidophenylmerkaptal des p-Amidobenzaldehyds sich in einen Farbstoff überführen lässt, die entsprechende Benzaldehydverbindung dagegen nicht. Ein diesbezüglicher Versuch, bei dem Quecksilberchlorid als Oxydationsmittel angewandt wurde, bestätigte die Richtigkeit dieser Ansicht. Während nämlich Quecksilberchlorid mit der Benzaldehydverbindung ein vollkommen farbloses Doppelsalz liefert, ist die entsprechende Amidobenzaldehydverbindung intensiv gelbrot gefärbt. Infolge des Wegrückens zweier Benzolkerne vom Methankohlenstoffatom ist jedoch die Farbe im Vergleich zum Fuchsin verhältnismässig schwach.

Triacetylverbindung des p-Amidophenylmerkaptals des p-Amidobenzaldehyds.



1 g des salzsauren Triamins wurde mit warmer Natronlauge versetzt, die entstandene Base abfiltriert und zur Entfernung öliger Bestandteile auf einem Tonteller scharf abgepresst. Darauf wurde mit Essigsäureanhydrid kurze Zeit erwärmt, mit viel Wasser versetzt und das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Aufkochen zersetzt. Da die Lösung stark getrübt war, wurde heiss filtriert und mit Eis gekühlt. Es schied sich die Triacetylverbindung ab, die aus verdünnter Essigsäure in weissen dünnen seidenglänzenden Nadeln erhalten wurde. Der Schmelzpunkt liegt bei 241°.

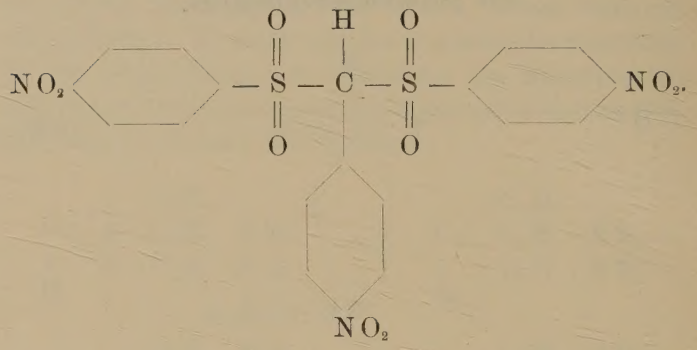
Stickstoffbestimmung:

Formel: $C_{25}H_{25}O_3N_3S_2$. Mol.-Gew. 479.

Sbst. 0,1368 g
N = 11,2 ccm
t = 23°
b = 751 mm.

Berechnet:	Gefunden:
8,77 % N	9,11 % N.

Bis-nitrophenylsulfon-nitrophenyl-methan.



Baumann[1] hat gezeigt, dass sich Merkaptole und Merkaptale oxydieren lassen, wobei Verbindungen vom Typus des Sulfonals entstehen. Als einziges Oxydationsmittel hat sich nach Baumann jedoch nur eine 5%ige Permanganatlösung erwiesen. Ich habe aber gefunden, dass obenstehende Verbindung auch durch Oxydation mit Chromsäure leicht dargestellt werden kann.

3 g der Trinitroverbindung wurden in einem grösseren Kolben in wenig Eisessig gelöst und die Lösung zum Sieden erhitzt. Alsdann wurde eine Lösung von 7,5 g Kaliumbichromat in 250 ccm Wasser und 70 g konzentrierter Schwefelsäure aus einem Tropftrichter langsam hinzugegeben. Unter lebhaftem Aufwallen findet eine Oxydation zum Disulfon statt. Man fügt so lange Chromsäure hinzu, bis die Flüssigkeit deutlich rötlich gefärbt erscheint. Alsdann kühlt man das Gefäss ab, wodurch sich das Oxydationsprodukt in kristallinischem Zustande abscheidet. Durch Lösen in 50%iger Essigsäure und Auskristallisieren erhält man hellgelbe dünne Blättchen vom Schmelzpunkt 235°.

[1] B. 19, 2806.

Analyse:

Formel: $C_{19}H_{13}O_{10}N_3S_2$. Mol.-Gew. 507.

N:	Sbst.	0,2052	g
	N =	15,4	ccm
	t =	24°	
	b =	751	mm
S:	Sbst.	0,1500	g
	$BaSO_4$ =	0,1363	g.

Berechnet:	Gefunden:
8,28 % N	8,31 % N
12,62 % S	12,48 % S.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Universitätslaboratorium der philosophischen Fakultät im Sommersemester 1906 begonnen und im Wintersemester 1907/08 vollendet.

Herrn Professor Fromm, auf dessen Veranlassung ich die Arbeit ausführte, sei für seine liebenswürdige Unterstützung durch Rat und Tat die Versicherung meiner tiefen Dankbarkeit dargebracht.

Herrn Professor Gattermann bin ich für die freundliche Gesinnung, die er im Laufe meiner Studienzeit mir gegenüber stets an den Tag gelegt hat, zu grossem Danke verpflichtet.